

理化学研究所, 科学技術振興機構

中尾 朗子, 加藤 礼三

Low-temperature crystal structure of the Pd(dmit)₂ salts

RIKEN, JST-CREST

Akiko NAKAO, Reizo KATO

Pd(dmit)₂ アニオンラジカル塩は, 種々の対カチオンで多様な物性を示すことは知られているが, これまで我々は四面体型閉殻カチオン Et_xMe_{4-x}Z⁺ (Z=N, P, As, Sb)を対カチオンとする 1:2 塩において結晶構造を明らかにした。いずれ塩も Pd(dmit)₂ アニオンの 2 量体から成る 2 次元伝導層をもち, 2 量体は準三角格子を形成している。

EtMe₃Z (Z=N, P(P1), As, Sb)塩では, 室温相でカチオンは 2 つの配向を伴う乱れをもち, このうち EtMe₃Z (Z=N, P(P1), As)塩の低温構造ではカチオンの乱れがなくなるような構造相転移を起こすことは前回述べた[1]。今回, 新たに EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ (P2₁/m)において, 常圧下で 25K 付近に常磁性から非磁性になる相転移が起こることが磁気測定より明らかとなった。EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ (P2₁/m)の低温構造では, *c* 軸が約 2 倍となり, 単位格子中に 4 つの 2 量体が存在する。

結晶学的データ: 空間群 P2₁/m
a = 6.3270(2), *b* = 36.536(1), *c* = 14.2620(5) Å, β = 90.552(3)°, *V* = 3296.7(2) Å³, *Z* = 4. 室温相では 2 量体を形成するアニオンは結晶学的に等価であったが, 低温相では非等価になり dimer 間距離に違いが見られる (Fig. 1)。

また, 低温相で電荷分離を起こす Et₂Me₂Sb 塩についても, EtMe₃Sb⁺および Et₃MeSb⁺とのいくつかの混晶が得られ, これらの結晶構造を比較することにより新たな知見が得られたので合わせて報告する予定である。

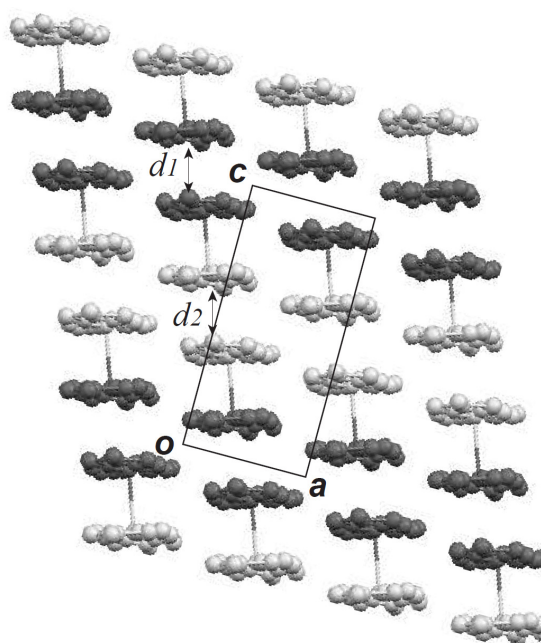


Fig. 1 End-on projection of EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ at 10K. The inter-dimer distances are 3.663 (*d*₁) and 3.704 (*d*₂) Å, respectively.

[1] 中尾 他 日本物理学会 2005 年 春
24pYK9